

ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE PARTICLES, THEIR PRODUCTION AND USE

Patent Number: JP9197705
Publication date: 1997-07-31
Inventor(s): KURAMOTO SHIGEFUMI
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9197705
Application Number: JP19960003414 19960111
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable stable production at a relatively high concn. by allowing a polymer having specified groups to exist in a process for polycondensing a hydrolyzate of a specified silicon compd. and/or its condensation product in the presence of a base.

SOLUTION: At least one kind of hydrolyzable and condensable silicon compd. selected from among compds. represented by formula I and their derivs. is partially or entirely hydrolyzed in the presence of an acid and the resultant hydrolyzate and/or its condensation product is polycondensed in the presence of a base. At this time, a polymer having groups represented by formula II is allowed to exist in the hydrolyzing process and/or the polycondensing process. In the formulae, each of R<1> and R<2> is a 1-20C org. group, each of X and Y is a hydrolyzable group, (m) is an integer of 0-3, (n) is an integer of 0-2, in the case of m>=2, plural R<1> 's may different from each other, and in the case of 4-m>=2, plural X's may be different from each other.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-197705

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G 9/08	3 6 5
	9/087			3 6 8
				3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平8-3414	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月11日	(72) 発明者	倉本 成史 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機質-無機質複合体粒子、その製造法および用途

(57) 【要約】 (修正有)

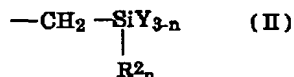
0~2の整数。)

【課題】 硬度、機械的強度、弾性、疎水性等といった諸特性に優れ、トナー用添加剤等として好適な有機質-無機質複合体粒子の効率の良い製造方法。

【解決手段】 下記一般式 (I)



(式中R¹ は、C₁ ~ C₂₀の有機基、Xは加水分解性基、mは0~3の整数。) で表される化合物から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方に、以下の一般式 (II) で表される基を有するポリマーを存在させてなる有機質-無機質複合体粒子の製造方法。



(R² はC₁ ~ C₂₀の有機基、Yは加水分解性基、n =

【特許請求の範囲】

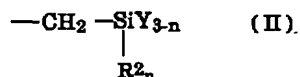
【請求項1】下記一般式(I)

【化1】



(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 X は加水分解性基、 m は0～3の整数である。なお、 m が2以上の場合は、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また $4-m$ が2以上の場合は複数の X は同一であっても異なっても良い。)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方に、以下の一般式(II)

【化2】



(式中、 R^2 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 Y は加水分解性基、 $n=0 \sim 2$ の整数である。)で表される基を有するポリマーを存在させてなる有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項2】前記シリコン化合物と前記ポリマーとの配合割合が、シリコン化合物100重量部に対してポリマー0.1～100重量部である請求項1に記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項3】上記シリコン化合物が、上記一般式

(I)において $m=0$ の化合物 SiX_4 、および上記一般式(I)において $m=1$ の化合物 $R^1 SiX_3$ の混合物であり、かつ SiX_4 1～70モル%、 $R^1 SiX_3$ 99～30モル%の割合とされているものである請求項1または2に記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項4】上記ポリマーが、下記一般式(III)で表わされる化合物及びその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・重合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を単独重合又は共重合可能な有機単量体と共重合して得られたものである請求項1～3のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【化3】



(式中 R^3 はラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基、 Y は加水分解性基、 $p=1 \sim 3$ の整数、なお、 p が2以上の場合、複数の R^3 の1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であり、他はラジカル重合性基を含有しない $C_1 \sim C_{20}$ の有機基である。)

【請求項5】前記酸が中和されることにより界面活性能を発揮するものである請求項1～4のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項6】得られる有機質-無機質複合体粒子の平均粒子径が0.01～2 μm の範囲にある請求項1～5のいずれかに記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の製造方法によって得られた有機質-無機質複合体粒子。

【請求項8】請求項7に記載の有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤。

【請求項9】請求項8に記載のトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機質-無機質複合体粒子、その製法および用途に関するものである。詳しく述べると、本発明は、硬度、強度、弾性および疎水性といった特性に優れた有機質-無機質複合体粒子およびその製造方法に関するものである。さらに本発明は、比較的高濃度でも凝集を生じることなく、微細粒子を効率よく得ることのできる有機質-無機質複合体粒子の製造方法に関するものである。本発明はさらに、このような製造方法により得られた有機質-無機質複合体粒子を使用した帯電安定性、流動性等といった特性を向上させるトナー用添加剤およびこれを含有してなる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真法においては、光導電体面上に静電荷像を形成し、この静電荷像上に、これと反対の電荷に帯電されたトナーを含む現像剤を接触させ、トナーを付着させて可視像を形成している。可視化されたトナー像は必要に応じて転写紙等に転写後、定着して複写物とされる。

【0003】このような静電荷像の現像において用いられるトナーを帯電させる方法としては、二成分現像方式では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・拡散して荷電を付与することが行なわれており、また一成分現像方式でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどの接触により荷電を付与することが行なわれる。いずれにおいても、トナーに均一かつ安定な荷電が付与されていなければ、現像および転写の際に問題が生じる。例えば、現像像のスキヤベンジング効果や現像電極効果の欠如による現像画像の劣悪さ、もしくは現像像の転写性の悪さから感光面が汚染され易いといった問題である。

【0004】これらの問題を解決することを目的として、特開昭52-135739号には、トナー構成成分としてアミノシランで処理した金属酸化物粉末あるいは二酸化珪素粉末を有する静電荷像現像用トナーが提案されている。このトナーにおいては正の帯電特性が維持で

きるため、現像性および転写性を向上させることができるものである。しかしながら、これらの金属酸化物粉末又は二酸化珪素粉末を、トナーの結着樹脂およびカーボンブラック等の着色剤と混合する場合において、その分散に長時間を要することや、製造したトナー粒子が凝集しやすいといった問題が残るものであった。

【0005】また、トナーの流動性向上と帯電安定性を図ることを目的として、トナー粒子に疎水性コロイダルシリカを添加することも知られており、実用化されている（例えば特公昭63-36499号などを参考のこと）。このようなコロイダルシリカを添加した場合、確かに流動性は向上するものの、前記と同様製造時の分散に長時間を有し、またトナーの帯電特性は充分なものとはいえないものであった。すなわち、複写枚数が1～2万枚を越えると、カブリの増大や画像濃度の低下が見られるという問題があった。この問題は高温多湿時に顕著に生じる。さらにこのような疎水性コロイダルシリカはかなり硬質なものであるため、現像時に感光体表面を傷付け易いといった問題もあった。

【0006】また例えば、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋ポリ（スチレン-メチルメタクリレート）、架橋ポリ（ジビニルベンゼン）などの有機架橋粒子をトナーに添加することも提唱されているが、このような有機架橋粒子は比較的軟質なものであるため、キャリア汚染が発生するという問題があった。

【0007】また、これら疎水性コロイダルシリカ、有機架橋粒子のいずれもトナーの流動性、転写効率を十分に改善できず改良の余地があり、トナー用添加剤として適度な硬さを有し、かつ疎水性、すなわちコロナ帯電保持率の高いものが求められていた。

【0008】さらに特開昭63-101854号には、負の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーが、また特開昭63-101855号にはアミノ基含有シラン化合物で表面処理してなる正の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーがそれぞれ開示されている。このトナーは、良好な帯電特性を有するものであるが、ポリメチルシルセスキオキサンの機械的強度が低いため、流動性が低下したり感光面が汚染され易くなり転写特性が悪くなるという問題が残るものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、新規な有機質-無機質複合体粒子、その製法および用途を提供することを目的とするものである。本発明は、また、硬度、強度、弾性および疎水性といった特性に優れた有機質-無機質複合体粒子およびその製造方法を提供するものである。さらに本発明は、比較的高濃度でも凝集を生じることなく、上記したような特性を有する微細粒子を効率よく得ることのできる有機質-無機質複合体粒子の製造方法を提供することを目的とする。本発明はさら

に、帯電安定性、流動性、転写特性等といった特性を向上させることのできるトナー用添加剤およびこれを含有してなる静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記一般式（I）

【0011】

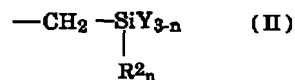
【化4】



【0012】（式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 X は加水分解性基、 m は0～3の整数である。なお、 m が2以上の場合、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また $4-m$ が2以上の場合複数の X は同一であっても異なっても良い。）で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および／またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および／またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方に、以下の一般式（II）

【0013】

【化5】



【0014】（式中、 R^2 は $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、 Y は加水分解性基、 n は0～2の整数である。）で表される基を有するポリマーを存在させてなる有機質-無機質複合体粒子の製造方法により達成される。

【0015】本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記シリコン化合物と前記ポリマーとの配合割合が、シリコン化合物100重量部に対してポリマー0.1～100重量部であることが好ましい。また、上記一般式（I）において $m=1$ の化合物 $R^1 SiX_3$ の混合物であり、かつ SiX_4 1～70モル%、 $R^1 SiX_3$ 99～30モル%の割合とされているものであることが好ましい。さらに、本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、上記ポリマーが、下記一般式（III）で表わされる化合物及びその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・重縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を単独重合又は共重合可能な有機単量体と共重合して得られたものであることが望ましい。

【0016】

【化6】



【0017】（式中 R^3 はラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基、 Y は加水分解性基、 $p=1 \sim$

3の整数、なお、pが2以上の場合、複数の R^3 の少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であり、他はラジカル重合性基を含有しない $C_1 \sim C_{20}$ の有機基である。)

本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記酸が中和されることにより界面活性を発揮するものであることが望ましい。さらに本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、得られる有機質-無機質複合体粒子の平均粒子径が0.01~2 μ mの範囲にあることが好ましい。

【0018】さらに本発明は、上記に記載の製造方法によって得られた有機質-無機質複合体粒子である。また、本発明は、前記有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤である。さらに本発明は、前記トナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナーである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に基づきより詳細に説明する。本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において用いられるシリコン化合物は、一般式(I)

【0020】

【化7】



【0021】(式中 R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、Xは加水分解性基、mは0~3の整数である。なお、mが2以上の場合、複数の R^1 は同一であっても異なっても良く、また4-mが2以上の場合複数のXは同一であっても異なっても良い。)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものである。

【0022】この発明に用いる、前記一般式(I)で表される化合物は、加水分解性基Xを1~4個有するものであり、加水分解性基Xとしては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基から選ばれる1個の基が好ましい。これらの加水分解性基は、水により加水分解し、さらに縮合することによりポリシロキサン生成が可能であるためにこの発明に使用される。さらに前記一般式(I)におけるXは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などといった $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基であることが望ましい。Xが、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基であると、このシリコン化合物を加水分解・重縮合した際に、副産物として生じた化合物が系外に容易に除去可能であり、不純物として残存しにくいためである。

【0023】上記一般式(I)における R^1 は、 $C_1 \sim C_{20}$ の有機基である。この有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などといった $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基などといった $C_1 \sim C_{20}$ のアリール基(アルキルアリール基を含む)；さらに、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル

基、またはイソアルケニル基などのラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ などが含まれ、またさらにこれらはグリシドキシ基、メルカプト基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。さらに疎水性、すなわちコロナ帯電保持率を高くできる点で、 R^1 は置換基を有していても良い $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、アルケニル基、アリール基から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0024】また前記一般式(I)におけるmが2の場合、2個の R^1 は互いに異なってもよいし、同じでもよい。mが3の場合、3個の R^1 は互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。4-mが2の場合、2個のXは互いに異なってもよいし、同じでもよい。4-mが3の場合、3個のXは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。4-mが4の場合、4個のXは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。

【0025】この発明に用いられる前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のものがある。上記一般式(I)におけるm=0で示される化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物；テトラアセトキシシラン等のテトラアシルオキシシラン化合物等である。

【0026】上記一般式(I)におけるm=1で示される化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクタニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン化合物、オルガノトリアシルオキシシラン化合物等である。

【0027】上記一般式(I)におけるm=2で示される化合物は、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシ3-グリシドキシプロピルメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビス(γ -アクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -メタクリロキシプロ

ビル)ジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン化合物、ジオルガノジアルシロキシシラン化合物等である。

【0028】上記一般式(I)における $m=3$ で示される化合物は、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリス(γ -アクリロキシプロピル)メトキシシラン、トリス(γ -アクリロキシプロピル)エトキシシラン、トリス(γ -メタクリロキシプロピル)メトキシシラン、トリス(γ -メタクリロキシプロピル)エトキシシラン、ビス(γ -アクリロキシプロピル)ビニルメトキシシラン、ビス(γ -メタクリロキシプロピル)ビニルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、アセトキシトリメチルシラン等のトリオルガノアルコキシシラン化合物、トリオルガノアルシロキシシラン化合物等である。

【0029】これら化合物の誘導体とは、例えば一般式(I)で表される化合物の有する一部のX基が β -ジカルボニル基および/または他のキレート化合物を形成し得る基で置換された化合物、一般式(I)で表される化合物および/またはそのキレート化合物を部分的に加水分解・縮合して得られた低縮合物等が挙げられる。

【0030】本発明においては、これらのシリコン化合物のうち上記一般式(I)において $m=0$ の化合物 SiX_4 、および/または上記一般式(I)において $m=1$ の化合物 R^1SiX_3 を主として用いることが、望ましく、さらには R^1SiX_3 を必須とすることが、所望する硬度、機械的強度、疎水性等の特性を得られる有機質-無機質複合体粒子に付与する上から望ましく、特にこのシリコン化合物が SiX_4 と R^1SiX_3 との混合物であり、かつ SiX_4 1~70モル%、 R^1SiX_3 99~30モル%の割合で配合されていることが好ましい。

【0031】また、一般式(I)で表されるシリコン化合物のうち、 $m=0$ の化合物 SiX_4 として特に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、あるいはこれらの低縮合物等であり、また $m=1$ の化合物 R^1SiX_3 としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、あるいはこれらの低縮合物等である。

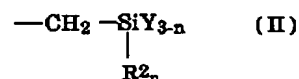
【0032】なお、正の帯電特性を有する有機質-無機

質複合体粒子を得ようとする場合には、一般式(I)で表されるシリコン化合物の一部ないし全部として、 R^1 がアミノ基含有有機基である(なお、 m が2以上の場合は、少なくとも1つがアミノ基含有有機基であればよく、他はアミノ基を有しない有機基であってもよい。)ものを用いることが好ましい。アミノ基を含有するシリコン化合物(A)の例としては、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシジメチルシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0033】一方、この発明に用いる、次の一般式(I)

【0034】

【化8】



【0035】(式中、 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の有機基、Yは加水分解性基、 $n=0\sim2$ の整数である。)で表される基を有するポリマーは、有機ポリマー骨格に結合した珪素原子が加水分解性基Yを1~3個有するものである。一般式(II)で表される基は、ポリマー中に好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上、さらに好ましくは5個以上含有されている方が、粒子にポリマーが取込まれ易いので好ましい。

【0036】加水分解性基Yとしては、好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基から選ばれる1個の基である。これらの加水分解性基は、水により加水分解し、さらに縮合することによりポリシロキサン生成が可能である。さらに前記一般式(II)におけるYは、前記一般式(I)におけるXと同様に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などといった $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルコキシ基であることが望ましい。Yが、 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ のアルコキシ基であると、前述したシリコン化合物とこの一般式(II)で表わされる基を有するポリマーとが共加水分解・重縮合した際に、副産物として生じた化合物が系外に容易に除去可能であるためである。

【0037】また上記一般式(II)における R^2 は、前記一般式(I)における R^1 と同様に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の有機基である。この有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などといった $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基などと $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ のアリ

ール基（アルキルアリール基を含む）；さらに、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル基、またはイソアルケニル基などのラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ などが含まれ、またさらにこれらはグリシドキシ基、メルカプト基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

【0038】前記一般式（II）における n が2の場合、2個の R^2 は互いに異なっているもよいし、同じでもよい。3- n が2の場合、2個の Y は互いに異なっているもよいし、同じでもよい。3- n が3の場合、3個の Y は互いに異なっているもよいし、2個以上が同じでもよい。

【0039】さらに上記一般式（II）で表される基を有するポリマーは、当該基を有するものであり、かつ有機ポリマー骨格を含むものであれば、ポリマーの分子量、組成、主鎖・側鎖・分岐鎖・架橋鎖といった骨格構造、官能基の有無などに限定されない。有機ポリマー骨格は、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリオレフィンおよびポリエステルなどから選ばれる少なくとも1つである。好ましい有機ポリマー骨格は、繰返し単位 $-C-C-$ から構成される主鎖を有するもの（以下では、「ビニル系ポリマー」ということがある）である。

【0040】さらに、このような一般式（II）で表わされる基を有するポリマーとしては、下記一般式（III）で表わされる化合物及びその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・重合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を単独重合又は共重合可能な有機単量体と共重合して得られたものであることが望ましい。

【0041】

【化9】



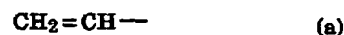
【0042】（式中 R^3 はラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基、 Y は加水分解性基、 $p=1 \sim 3$ の整数、なお、 p が2以上の場合、複数の R^3 の1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であり、他はラジカル重合性基を含有しない $C_1 \sim C_{20}$ の有機基である。）

加水分解性基 Y としては、前記一般式（II）におけると同様のものである。

【0043】また上記一般式（III）における R^3 は、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル基、またはイソアルケニル基などのラジカル重合性基を含有してなるラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であるが、好ましくは以下の一般式で表わされる基のいずれかであることが望ましい。

【0044】

【化10】



【0045】

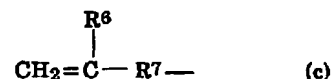
【化11】



【0046】（式中 R^4 は水素またはメチル基であり、また R^5 は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。）

【0047】

【化12】



【0048】（式中 R^6 は水素またはメチル基であり、また R^7 はフェニレン基または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。）

なお、上記一般式（III）において、 p が2以上の場合、複数の R^3 の1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であり、他はラジカル重合性基を含有しない $C_1 \sim C_{20}$ の有機基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などといった $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基などと $C_1 \sim C_{20}$ のアリール基（アルキルアリール基を含む）である。またさらにこれらはグリシドキシ基、メルカプト基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。また、前記一般式（II）における4- p が2以上の場合、複数の Y は互いに異なっているも、また同一であってもよい。

【0049】一般式（III）で表される化合物としては、具体的には例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクテニルトリメトキシシランなどが例示でき、このうち特に好ましくは、 R^3 が前記一般式（a）、（b）、（c）で表わされる基のいずれかを有しかつ $p=1$ であるものであり、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシ

ラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、1-ヘキセニルトリエトキシシランなどである。

【0050】またこのような、一般式(III)で表される化合物およびその誘導体からなる加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物と共重合可能な有機単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等の不飽和カルボン酸エステル類；アクリルアミド類；メタクリルアミド類；スチレン、 α -スチレン等の芳香族ビニル化合物類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物等のビニル化合物類などが挙げられ、これらの一種または二種以上を使用しても良い。中でもアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物類、ビニルエステル類が好ましい。

【0051】一般式(III)で表される化合物およびその誘導体からなる加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物と共重合させる場合における有機単量体の配合割合は、全単量体の1～50モル%程度が適当である。

【0052】なお、正の帯電特性を有する有機質-無機質複合体粒子を得ようとする場合には、一般式(II)で表される基を有するポリマーの一部ないし全部として、前記シリコン化合物(A)について述べたと同様に、その骨格中にアミノ基、ウレイド基等の正帯電性特性基を有するものを用いることが好ましい。

【0053】しかし、本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法は、上記一般式(I)で表される化合物ないしその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および／またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および／またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方に、上記一般式(II)で表される基を有するポリマーを存在させるものである。このように本発明においては、酸の存在下で加水分解を行なうため、高濃度でも加水分解工程において凝集せずに微細粒子が得られ易いものである。

【0054】ここで、前記シリコン化合物と前記ポリマーの配合割合としては、シリコン化合物100重量部に対して、ポリマー0.1～100重量部、より好ましくは0.2～50重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部の割合であることが好ましい。ポリマーが0.1重量部未満では、得られる粒子の機械的強度が十分なものとならず、一方、100重量部を越えると、得られる粒子が凝集する虞れがあるためである。

【0055】第1工程の加水分解工程は、過剰の水に触媒となる酸を溶解させて水溶液として行なう。加水分解工程において用いられる酸触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、モノクロロ酢酸、シュウ酸、クエン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、ラウリン酸、ステアрил酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が例示できるが、このうち、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、ラウリン酸、ステアрил酸などといった酸が、中和されることにより界面活性を発揮するものであることから望ましい。なお、少量で加水分解の反応速度を挙げ、かつ生成した加水分解物の部分縮合反応を抑制する面からはドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸といった強酸が好ましい。

【0056】また、溶媒中には、水や酸触媒以外の有機溶剤が存在していてもよい。有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、イソオクタン、シクロヘキサン等の(シクロ)パラフィン類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が単独で、または、混合して用いられる。

【0057】この加水分解工程は、例えば、上記した一般式(I)で表されるシリコン化合物および必要に応じて添加される一般式(II)で表される基を有するポリマーまたはその有機溶剤溶液を、水を含む媒体に添加し、0～100℃、好ましくは0～70℃の範囲で30分～100時間攪拌することによって行われる。また、この加水分解工程において、一般式(I)で表されるシリコン化合物および必要に応じて添加される一般式(II)で表される基を有するポリマーの合計濃度については10～80重量%、水濃度については10～80重量%、酸触媒濃度については0.001～1重量%が好ましく用いられる。

【0058】また第2工程の重縮合工程は、塩基の水溶液またはこれと有機溶剤の混合液中で行なわれるが、第2工程においては、有機溶剤を併用することが凝集を抑えて微小な複合体粒子を得ることができる点で好ましい。この第2工程では、塩基の水溶液またはこれと有機溶剤の混合液を反応容器に仕込んだ後、この反応容器内に第1工程で得られた加水分解物および／またはその縮合物の水溶液、若しくはこの水溶液をさらに水および／または有機溶剤で希釈した溶液を添加し、さらに必要に応じてこれに一般式(II)で表わされる基を有するポリマーを添加して、第1工程で得られた加水分解物および／またはその縮合物(ならびに必要に応じて添加された

前記ポリマー)を塩基と接触させることにより縮合反応を行なうものである。なお、塩基の水溶液への第1工程で得られた加水分解物および/またはその縮合物の水溶液の添加方法、添加速度は特に限定されず、使用したシリコン化合物の種類、塩基の水溶液の組成、特に有機溶剤の有無等によって適宜決定される。

【0059】加水分解工程において得られた加水分解物および/またはその縮合物を重縮合する重縮合工程において用いられる塩基触媒としては、アンモニア、尿素、モノメチルアミン、ジメチルアミン、エタノールアミン等の有機アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属ないしアルカリ土類金属の水酸化物等を用いることができるが、このうち、アンモニア、有機アミン類が、得られる粒子の用途を制限するような微量の不純物を残さないことから望ましく、特に毒性が低く、除去が容易なことからアンモニアが好ましい。

【0060】この重縮合工程において、水濃度については10~99重量%、塩基触媒濃度については0.01~10重量%、反応温度は0~50℃の範囲が好ましく用いられる。

【0061】このようにして上記一般式(I)で表される化合物ないしその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物と、上記一般式(II)で表される基を有するポリマーとが、共加水分解・重縮合してして生成した有機質-無機質複合体粒子を、濾過、遠心分離、減圧濃縮、噴霧乾燥、瞬間真空乾燥等の従来公知の方法を用いてスラリーより単離し、場合により洗浄を行なった後、空気中または窒素雰囲気中800℃以下の温度、好ましくは100~600℃の温度、更に好ましくは150~500℃の温度、最も好ましくは200~450℃の温度で乾燥および焼成のための熱処理を施すことにより、適当な帯電特性、ならびに適当な硬さ、機械的強度等を有する本発明に係る有機質-無機質複合体粒子が得られる。

【0062】このようにして得られる有機質-無機質複合体粒子は、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含む有機質-無機質複合体粒子となる。

【0063】ポリシロキサン骨格は、粒子の硬度を上げる役割を果たし、有機ポリマー骨格は機械的強度(粒子の破壊強度)を上げる役割を果たす。ポリシロキサン骨格と有機ポリマー骨格の両方を有するため、該粒子を例えば、トナー用添加剤として使用した場合、感光面の汚染を抑制し流動性、転写性等が向上する。特に、本発明の製造方法においては、上記一般式(I)で表わされるシリコン化合物に、一般式(II)で表わされる基を有するポリマーを併用したものであるため、弾性、機械的強

度、疎水性等のより優れた向上が望めるものである。

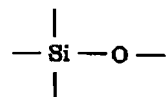
【0064】一方、ポリシロキサン骨格のみの粒子、例えばポリメチルシルセスキオキサン粒子を用いたトナーでは、機械的強度が小さいため、感光面が汚染され易くなり逆に流動性、転写性等が低下する。また有機ポリマー骨格のみの粒子、例えばポリメチルメタクリレート系粒子を用いたトナーでは、粒子の硬度が低いため、感光面が汚染され易くなり、流動性、転写性が低下する。また一般に該粒子では帯電保持率が低いため得られたトナーの帯電特性は不安定である。

【0065】なお、上記有機ポリマー骨格とは、有機ポリマーに由来する主鎖・側鎖・分岐鎖・架橋鎖のうちの少なくとも主鎖を含むものであり、有機ポリマーの分子量、組成、構造、官能基の有無などに限定されない。

【0066】また、本発明でいうポリシロキサン骨格とは、次式

【0067】

【化13】



【0068】で表されるシロキサン単位が連続的に化学結合して、三次元ネットワークを構成したものである。

【0069】本発明に係るこの有機質-無機質複合体粒子において、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO₂量が10重量%以上、好ましくは25~95重量%、さらに好ましくは30~85重量%であることが望まれる。前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO₂量が10重量%未満であると、帯電特性や機械的強度が充分なものとはならず、またこの有機質-無機質複合体粒子を添加した静電荷像現像用トナーのクリーニング特性が所望のものとならない虞れがあるためである。なお、SiO₂量が例えば、95重量%を越えるというように極端に大きいものであると、外圧に対して変形できず割れやすいものとなり、かつ帯電量が安定しなかったり、また帯電保持率が低くなる虞れがある。

【0070】本発明において得られる有機質-無機質複合体粒子の形状は、球状が好ましい。さらに、本発明において得られる有機質-無機質複合体粒子の平均粒子径は、0.01~2μmの範囲、より好ましくは0.03~1μm、さらに好ましくは0.05~0.5μm未満の範囲にあることが望ましい。平均粒子径が0.01μmよりも極端に小さいものであると、凝集し易いため、トナーの流動性が低下する虞れがあり、一方、2μmよりも極端に大きいものであると、トナーの流動性が低下する虞れが高いためである。

【0071】ここで上記したように、一般式(I)で示されるシリコン化合物および一般式(II)で示される基を有するポリマーを共加水分解・重縮合して得られた有機質-無機質複合体粒子は、一般には(すなわち、上記

したようにシリコン化合物およびポリマーとしてアミノ基のような正帯電性特性基を有するものを用いた場合(以外は)負の帯電特性を有する。この有機質-無機質複合体粒子は、そのまま、例えば、電荷制御、流動性付与等のためのトナー用添加剤等として用いることができるが、この有機質-無機質複合体粒子表面に残存する水酸基の処理や負の帯電量を調節するために、さらにオルガノトリアルコキシシランやヘキサメチルジシラザンなどの珪素化合物又はテトラブチルチタネートなどのチタン化合物あるいはこれらの加水分解・縮合物で表面処理を行なうことができる。

【0072】一方、正の帯電特性を有する本発明に係る有機質-無機質複合体粒子を得ようとする場合には、上記したように一般式(I)で示されるシリコン化合物および/または一般式(II)で示される基を有するポリマーの一部ないし全部として、アミノ基のような正帯電性特性基を有するものを用いることが考えられる。

【0073】あるいはまた、上記のごとく共加水分解・重縮合して得られた有機質-無機質複合体粒子を表面処理剤で後処理して正帯電特性を付与することも可能である。表面処理剤としては、上記したようなアミノ基含有シラン化合物、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-sec-ブチレート、エチルアセトアセートアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム化合物および/またはその部分加水分解・縮合物などを挙げることができる。

【0074】上記表面処理剤で後処理する方法としては、前記のごとく共加水分解・重縮合して得られた有機質-無機質複合体粒子の表面が、上記の表面処理剤で被覆された状態にすることができるものであれば、どのような方法によってもよく、例えば、有機質-無機質複合体粒子を適当な容器中に投入し、次いで表面処理剤を投入したのち、攪拌しながら室温(25℃±5℃)～200℃程度の温度で10分～5時間混合し、接触させることにより行なうことができる。この場合に、表面処理剤をメタノールなどのアルコール溶液としたのち、これを徐々に滴下しながら混合・接触を行なうことによりさらに均一に処理できる。なお、有機質-無機質複合体粒子の表面に吸着させる表面処理剤の量は、付与しようとする帯電量に応じて表面処理剤の種類や処理時間及び有機質-無機質複合体粒子の粒径等を適宜選択することにより調整することができる。このようにして表面処理したのち、被処理物を例えばアルコール等で洗浄処理することにより不要物を除去して後処理された有機質-無機質複合体粒子を得ることができる。

【0075】また、帯電保持率は、例えばこの複合体粒子をトナー用添加剤として用いた場合にトナーの帯電特性が向上する点で高い方が好ましく、具体的には後述する測定方法により、チャージ5分後の帯電保持率が30

%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上である。

【0076】本発明の製造方法によって得られる有機質-無機質複合体粒子は、例えば、静電荷像現像用トナー用添加剤として用いることができる。当該トナーは、このようにして得られる特定の有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなるものであり、バインダーとなる結着用樹脂剤および着色剤を必須成分として含み、これ以外に、必要に応じて、オフセット防止剤、電荷制御剤等の通常のトナーに常用される添加剤が適宜配合されていてもよい。さらに、一成分系現像剤とする場合には公知のように磁性微粒子が添加される。このようなトナーの平均粒径としては、特に限定はないが、1～25μm、より好ましくは3～20μm程度が適当である。

【0077】このようなトナーにおける本発明に係る有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、0.01～20重量%、好ましくは0.03～10重量%、更に好ましくは0.05～5重量%程度である。この含有量が0.01重量%未満であると、流動性、転写特性が劣り、一方、20重量%を越えるものであると、定着性、転写性、流動性等の特性が低下してしまうと共に、トナーの調製が困難となるためである。

【0078】本発明に係る静電荷像現像用トナーの製法としては、前記手順で得られるトナー用添加剤を含有するものであれば特に限定されるものではなく、粉碎法、懸濁重合法および乳化重合法などの各種の製法が用いられ得る。また、トナー用添加剤の添加方法としても、トナー粒子内部に添加する、いわゆる内添の形態であっても、あるいはトナー粒子の表面部位に付着ないし添加する、いわゆる外添の形態であってもよい。しかしながら、長期にわたって良好な流動性、転写特性、帯電特性を有するトナーとするにはトナー粒子の表面に当該トナー用添加剤が存在する必要がある、その結果感光面での流動性、汚れ抑制による転写特性等が向上する。

【0079】さらに本発明に係る静電荷像現像用トナーに用いられ得る結着用樹脂剤および着色剤、その他、オフセット防止剤、磁性微粒子としては、特に限定されるものではなく、従来トナーの分野において使用されている各種のものを用いることができる。従って、以下に何ら限定されるものではないが、結着用樹脂剤としては、例えば、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル酸ないし(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー等などが1種または複数種組合せて用いられる。また着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料・染料、ニグロシン系染料、体質顔料等が1種または複数種組合せて用いられ、磁性微粒子

としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粉末、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の微粒子が用いられる。なお、カーボンブラックなどの着色剤は、親水性ポリマーなどのグラフト処理等により表面改質されているものがトナー粒子中での高い分散性を得ることができるために望まれる。また、オフセット防止剤としては、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、カルナウバワックス等の天然ワックス等が用いられ得る。

【0080】このように本発明に係わる静電現象用トナーにおいては、前記有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を配合することにより、良好な流動性、転写特性、帯電特性を有し、光導伝体上に形成された静電荷像をカブリのない鮮明な画像に現像し得るものとなる。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例における平均粒子径、 SiO_2 含有率、コロナ帯電減衰は以下の方法で測定した。

【0082】・平均粒子径

電子顕微鏡撮影像の任意の粒子100個の粒子径(X)を実測して次式により求めた。

【0083】

【数1】

$$\text{平均粒子径}(\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

【0084】・ SiO_2 含有率

粒子5gを精秤して坩堝に採取し、空気中1000℃で焼成した後の残渣量を精秤して、酸化物含有率を重量分析で求めた。

【0085】・チャージ5分後の帯電保持率

特願平5-246835号あるいは特願平6-220658号に記載されている原理に基づいたコロナ帯電特性測定装置を使用して、以下の方法で求めた。なおその原理も以下に示す。

【0086】(原理)チャージ後の5分後の帯電保持率とは、図1に示す装置により測定された値である。図1に示すように、コロナ帯電特性測定装置1は、被処理粉体をコロナ放電によって帯電させ表面電位を検出する測定部と、被処理粉体を搬送する搬送部と、この装置を制御する制御部とを備えている。装置1の構成要素は、ケーシング2A、2B、2C、2Dに取り付けまたは収容されている。

【0087】測定部は、高電圧調整用スライダック10、ネオントランス11、高電圧表示用電圧計13、コロナ放電電極30、表面電位検出器31、高電圧用ダイオード32を備えている。

【0088】ネオントランス11の一次側(入力側)には、高電圧調整用スライダック10が電気的に接続され

ている(図4参照)。スライダック10は、左下側に位置するケーシング2Aの内部に配設されている。ネオントランス11は、左上側に位置するケーシング2Bの内部に配設されている。

【0089】外部電源からの電圧がスライダック10を通してネオントランス11の一次側に入力しているときには、二次側に、トランス11の変圧比に応じて昇圧された高電圧(例えば数kV)が出力する。外部電源から電力が入力しているときには高電圧表示用ランプ14が点灯し、外部電源からの入力がないときにはランプ14が消灯する。トランス11の二次側から電力が出力しているときには高電圧表示用ランプ15が点灯し、二次側からの出力がないときにはランプ15が消灯する。ランプ14、15と電圧計13とは、ケーシング2Bの前面壁に設けられている。この前面壁は、内部のトランス11が見えるように、図示されていない。電圧計13は、ネオントランス11の一次側の電圧値を測定し、この一次側の電圧値に変圧比を乗じた値を二次側の電圧値として表示するように目盛られている。コロナ放電電圧は、電圧計13の表示値を使って、スライダック10で高精度に調整される。

【0090】コロナ放電電極30は、真下に放電するように、装置1の中央のケーシング2Dの内部において搬送部の走路中央付近上部に設置されている。

【0091】ダイオード32は、ケーシング2Dの上面壁の外側に配備されていて、順方向のダイオード32Aと逆方向のダイオード32Bとを有し、スイッチ(図示されず)によりいずれか一方のダイオードがコロナ放電電極30とネオントランス11の二次側との間に電気的に接続されるようになっている。このスイッチにより、被処理粉体22の電荷の極性が選択される。ダイオード32Aが接続されている時には、被処理粉体22のが正に帯電する。ダイオード32Bが接続されている時には、被処理粉体22が負に帯電する。

【0092】表面電位検出器31は、ケーシング2Dの内部の、搬送部の走路一端寄り上部に設置されていて、この下端に振動電極(図示されない)を有する。表面電位検出器31は、この振動電極を介して被処理粉体22の表面電位を間接的に測定する。

【0093】搬送部は、装置のほぼ中央に設けられた搬送機構20により構成される。搬送機構20は、図2に示すように、搬送床27と、搬送台24と、移動用ワイヤ26と、駆動モータ28と、2本のレール49、50とを備えている。

【0094】搬送床27は、ケーシング2D内の底面上に設置されている。搬送床27上には、2本のレール49、50が平行に敷設されて走路を形成している。

【0095】搬送台24は、上面に被処理粉体22を載置するものであり、下面に取付けられた車輪24aがレール49、50上の正逆に転がることにより走路を往復

移動する。

【0096】移動用ワイヤ26は、搬送床27の上下を通る閉ループを形成しており、搬送台24に取付けられ、走路上を通り走路両面に設置された滑車に掛けられている。

【0097】駆動モータ28は、ケーシング2Aの上面壁に取付けられており、ワイヤ26を往復移動させる。駆動モータ28は、この例においてはステッピングモータであるが、交流あるいは直流のサーボモータでも適用可能である。

【0098】走路他端上部のケーシング2D上面壁には、被処理粉体22を搬送台24に載置したり、あるいは、搬送台24から取出すための開閉可能な取出し口3が設けられている。

【0099】制御部は、図3に示すように、コントロールボックス40、取出し口位置検出器51、コロナ放電位置検出器52、測定位置検出器53、搬送制御回路55、放電制御回路56、表面電位検出回路57を備えている。

【0100】コントロールボックス40は、装置1のほぼ右下部のケーシング2C内部に配設されており、電源スイッチ41、電源スイッチ41の作動状態を表示する電源ランプ42、コロナ放電電極30に電圧を印加するための高電圧用スイッチ43、高電圧用スイッチ43の作動状態を表示する表示ランプ44、搬送台24を図示右方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ45、操作スイッチ45の動作状態を表示する表示ランプ46、搬送台24を図示左方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ47、操作スイッチ47の動作状態を表示する表示ランプ48を有しており、オペレータにより操作される。

【0101】取出し口位置検出器51は、走路他端のレール49（または50）横に設けられたセンサであり、搬送台24が取出し口3の下（原位置）に位置するときには位置検出信号を出力する。

【0102】コロナ放電位置検出器52は、走路中央のレール49（または50）横に設けられたセンサであり、搬送台24がコロナ放電電極30の真下に位置するときには位置検出信号を出力する。

【0103】制御部は、搬送制御ブロック59、放電制御ブロック60、測定制御ブロック61に分けられる。

【0104】搬送制御ブロック59は搬送制御回路55を備えている。搬送制御回路55は、コントロールボックス40からの搬送信号により駆動モータ28の回転方向および回転速度を制御する。搬送信号は、操作スイッチ45または操作スイッチ47がON側に操作されたときに出力される。駆動モータ28は、搬送信号によりワイヤ26を移動させることにより、搬送台24を移動させる。

【0105】放電制御ブロック60は放電制御回路56

を備えている。放電制御回路56は、高電圧用スイッチ43のON操作によってコロナ放電信号を出力し、トランス11の一次側に電圧を入力させコロナ放電電極30よりコロナ放電を出力させる。放電制御回路56には、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52と表面電位測定位置検出器53とから位置検出信号が入力する。コロナ放電信号を出力している放電制御回路56は、検出器51および検出器53からの位置検出信号が入力しない場合のみ、検出器52から位置検出信号が入力した後、検出器52からの位置検出信号が入力なくなるとコロナ放電を停止する。このため、コロナ放電しているコロナ放電電極30は、この真下を搬送台24が通過した直後に、コロナ放電を停止する。

【0106】測定制御ブロック61は、表面電位測定位置検出器53と表面電位検出回路57とレコーダ58とを備えている。表面電位検出回路57は、検出器53からの位置検出信号が入力していることを条件として、表面電位検出器31からの表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を時系列で表面電位として記録する。この記録は、検出器51および52からの位置検出信号が入力しておらず、かつ、検出器53からの位置検出信号が入力しているとき、つまり、搬送台24が表面電位検出器31の位置にあるときに行われる。

【0107】以上のようなコロナ帯電特性測定装置は、次のように動作させて帯電保持率を測定する（図4参照）。まず、電源スイッチ41をON操作する。高電圧用スイッチ43と搬送スイッチ45・47とはOFF状態にしておく。取出し口3をあけて取出し口3の下に位置する搬送台24に被処理粉体22を載置した後、取出し口3を閉じて操作スイッチ47をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ47のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が左側に移動し（図4の（A）参照）、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力しなくなる。

【0108】左側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して（図4の（B）参照）、図4の（C）に示すように表面電位検出器31の真下に達したときに表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が表面電位検出器31の真下で自動停止する。このとき、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、検出器51および52が位置検出信号を出力せず、表面電位検出器31は被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を成形後の表面電位A（V）として記録する。搬送台24の取出し位置から表面電位測

定位置までの移動時間は1秒間以内である。

【0109】この記録が行われた後に、オペレータが操作スイッチ45をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ45のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が右側に移動し、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力しなくなる。右側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して、図4の(A)に示すように取出し口3の真下に達したとき、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が取出し口3の真下で自動停止する。

【0110】次に、ネオントランス11の二次側の出力電圧が3.6kVになるように、一次側の入力電圧をスライダック10で調整する。また、スイッチ(図示されず)により、順方向のダイオード32A(または逆方向のダイオード32B)をコロナ放電電極30とネオントランス11の二次側との間に電氣的に接続して、被処理粉体22の電荷の極性を選択し、高電圧用スイッチ43をON側に操作する。この操作が行われた後に、オペレータが操作スイッチ47をON側に操作することにより、搬送台24が左側へ移動し始める。搬送台24がコロナ放電しているコロナ放電電極30の真下を通過する(図4の(B)参照)とき、被処理粉体22がコロナ放電の中を通り、選択された極性に瞬時に帯電する。搬送台24がコロナ放電電極30の真下を通過したときだけ、コロナ放電位置検出器52だけが位置検出信号を出力する。この後、高電圧用スイッチ43は自動的にOFFになり、コロナ放電が終了する。

【0111】コロナ放電電極30の真下を通過した搬送台24が、図4の(C)に示すように表面電位検出器31の真下に達したときには、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52とが位置検出信号を出力せず表面電位測定位置検出器53だけが位置検出信号を出力する。この位置検出信号の出力により、搬送制御回路55に搬送信号が入力しなくなって表面電位検出器31の真下で自動停止するとともに、表面電位検出器31が振動電極を介して検出した被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出し、レコーダ58はこの検出される表面電位信号を被処理粉体22の表面電位として時系列で記録する。最初に検出された表面電位信号がコロナ帯電直後の表面電位 B_1 (V)、5分後に検出された表面電位信号がコロナ帯電後の5分後の表面電位 B_2 (V)である。取出し位置から表面電位測定位置までの搬送台24の移動時間は1秒間である。

【0112】なお、以上の一連の操作が終了し、搬送台24を取出し位置まで移動させるには、操作スイッチ45をON側に操作すれば良い。

【0113】被処理粉体に対しては正負いずれの帯電をも行えるようにしてあり、コロナ放電電極と表面電位検出器とは所定の距離離間して設け、また、これらは同時に動作することがないので、被処理粉体の帯電特性(表面電位の経時変化状態、減衰特性)をノイズなどによる外乱に影響されることなく正確に測定することができる。

【0114】(測定方法)直径7.6cm、深さ0.5cmの金属製セル中に、直径5cm、高さ0.3cmに成形した被処理粉体を入れて成形体上面を平坦にし、20℃、60%RHで一晩静置後、この金属製セルを搬送台に乗せ上述の装置において(コロナ放電時のコロナ放電電極への印加電圧3.6kVとし、被処理粉体が負又は正に帯電するようにダイオードを設定した。)測定した、成形一晩静置後の表面電位(A)、コロナ帯電直後の表面電位(B_1)、コロナ帯電後の5分後の表面電位(B_2)を使って下式によりチャージ5分後の帯電保持率を計算する。なお測定も20℃、60%RHの雰囲気で行う。

【0115】

【数2】

$$E = \frac{Q_3 - Q_1}{Q_2 - Q_1} \times 100(\%) = \frac{CB_2 - CA}{CB_1 - CA} \times 100(\%)$$

$$= \frac{B_2 - A}{B_1 - A} \times 100(\%)$$

【0116】(ここで、Eはチャージ5分後の帯電保持率(%)であり、 Q_1 は成形一晩静置後の帯電量であり、 Q_2 はコロナ帯電直後の帯電量であり、 Q_3 はコロナ帯電後の5分後の帯電量であり、Cは被処理粉体の静電容量であり、Aは成形一晩静置後の表面電位(V)であり、 B_1 はコロナ帯電直後の表面電位(V)であり、 B_2 はコロナ帯電後の5分後の表面電位(V)である。))。

【0117】・粒子強度の評価方法

粒子0.1gをメタノール5gに混合し、超音波分散後、該スラリーを走査型電子顕微鏡(SEM)用の試料ステージへ一滴落した。次に90℃で加熱してメタノールを蒸発させた後、スパーテルで試料を引掻いた後SEM観察した。スパーテルで引掻いた所の粒子が、引掻いていない所の粒子に比較し碎けて破砕状の微細粒子となっている場合、粒子の強度が低いとみなした(表中×と表す。)また破砕状の微細粒子となっていない場合、粒子強度が高いとみなした(表中○と表す。))。

【0118】実施例1

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン50g、メタノール50g、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)1gを混合し、 N_2 雰囲気下60℃で4時間かけてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラ

ンの重合を行った。重合反応後得られた溶液をポリマー溶液(1)とした。なお該ポリマー溶液(1)中の固形分は4.9%であり(150℃で4時間真空乾燥して測定)、数平均分子量は13000(ポリスチレン換算GPC分析)であった。

【0119】次にビニルトリメトキシシラン50g(0.338モル)、テトラメトキシシラン10g(0.066モル)、300ppmドデシルベンゼンスルホン酸水溶液45g及び上記で得られたポリマー溶液5g(固形分2.45g)を混合し、50℃で30分間加熱攪拌して透明な溶液を得た。冷却後、この溶液にメタノール40gを混合して、均一な透明溶液を得、これをB液とした。

【0120】一方、水500g、25重量%アンモニア溶液10gを混合してA液を別途調製し、このA液を攪拌しながら、B液を2時間かけて滴下して重縮合反応を行った。得られた懸濁体を濾過により固液分離し、得られたケーキに対し、水による洗浄と濾過を繰返した後、250℃で2時間、N₂雰囲気下で焼成して複合体粒子(1)を得た。

【0121】得られた複合体粒子(1)の平均粒子径は0.58μmであり、該粒子(1)中のSiO₂含有率は、76.0重量%であった。また該粒子(1)のコロナ帯電減衰を測定したところ、チャージ5分後の帯電保持率は81%であった。また該粒子の粒子強度は高いものであった。

【0122】実施例2

実施例1におけるB液に代えて、以下のように調製したものをB液とした。ビニルトリメトキシシラン40g(0.270モル)、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10g(0.040モル)、テトラメトキシシラン5g(0.033モル)および300ppmドデシルベンゼンスルホン酸水溶液45gを混合し、50℃で30分間加熱攪拌して透明な溶液を得た。冷却後、この溶液にメタノール40gおよび実施例1で得られたポリマー溶液(1)10g(固形分4.9g)を混合して均一な透明溶液を得、これをB液とした。

【0123】次いで実施例1と同様にして、A液を攪拌しながらB液を2時間かけて滴下して重縮合反応を行った。得られた懸濁体を噴霧乾燥により固液分離し、ジェットミル粉碎して解砕した後、さらに350℃で2時間N₂雰囲気中で複合体粒子(2)を得た。得られた複合体粒子(2)の分析結果を表2に示す。

【0124】実施例3

ビニルトリメトキシシラン100g、ラジカル重合開始剤として過酸化ベンゾイル5gを混合し、N₂雰囲気下80℃で4時間加熱して、ビニルトリメトキシシランの重合を行なった。重合反応後、得られた溶液をポリマー溶液(2)とした。なおこのポリマー溶液中の固形分は15%であり、数平均分子量は1200であった。

【0125】次にシリコン化合物としてビニルトリメトキシシラン50g(0.338モル)、テトラメトキシシラン5g(0.033モル)、300ppmドデシルベンゼンスルホン酸水溶液45g及び上記で得られたポリマー溶液(2)5g(固形分0.75g)を混合し、50℃で30分間攪拌して透明な溶液を得た。冷却後、この溶液にメタノール40gを混合して均一な透明溶液を得、これをB液とした。

【0126】次いで実施例2と同様にしてA液を攪拌しながらB液を2時間かけて滴下して重縮合反応を行った。得られた懸濁体を噴霧乾燥により固液分離し、ジェットミル粉碎して解砕した後、さらに200℃で2時間N₂雰囲気中で複合体粒子(3)を得た。得られた複合体粒子(3)の分析結果を表2に示す。

【0127】実施例4および5

実施例3においてB液の調製に使用するポリマー溶液(2)の代わりに表1に示すようなポリマー溶液(3)および(4)を使用してB液を調製し、表1に示すようなシリコン化合物を使用した以外は実施例3と同様にして複合体粒子(4)および(5)を得た。得られた複合体粒子(4)および(5)の分析結果を表2に示す。

【0128】比較例1

実施例3において、ポリマー溶液を用いずにB液を調製した以外は実施例3と同様にして比較用複合体粒子(6)を得た。得られた比較用複合体粒子(6)の分析結果を表2に示す。

【0129】比較例2

実施例3において、シリコン化合物としてビニルトリメトキシシラン50g(0.338モル)、テトラメトキシシラン5g(0.033モル)、ポリマー溶液(2)5g(固形分0.75g)を用い、これにメタノール40gを混合したものをB液とした(ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液による加水分解工程を行っていない)。次いで実施例3と同様にしてA液を攪拌しながらB液を滴下したところB液を約1/3量滴下したところでひどい凝集が発生し、攪拌できなくなった。

【0130】

【表1】

	ポリマー溶液					シリコン化合物
	番号	モノマー組成(重量%)	固形分	数平均分子 量	B液に使用する 際の量(固 形分量)	種類 量 (モル)
実施例1	(1)	γ -メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン (100%)	49%	13000	5g (2.45g)	ビニルトリメトキシシラン 50g(0.338モル) テトラメトキシシラン 10g(0.066モル)
実施例2	(1)	↑	↑	↑	10g (4.9g)	ビニルトリメトキシシラン 40g(0.270モル) γ -メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 10g(0.040モル) アトラメトキシシラン 5g(0.033モル)
実施例3	(2)	ビニルトリメトキシシラン (100%)	15%	1200	5g (0.75g)	ビニルトリメトキシシラン 50g(0.338モル) アトラメトキシシラン 5g(0.033モル)
実施例4	(3)	ビニルトリメトキシシラン (42%) ビニルオキシプロピルトリメ トキシシラン (68%)	31%	2500	5g (1.55g)	エチルトリメトキシシラン 25g(0.167モル) ビニルトリメトキシシラン 25g(0.169モル) アトラメトキシシラン 15g(0.100モル)
実施例5	(4)	ビニルトリメトキシシラン (40%) ビニルフェニルトリメトキシ シラン (60%)	23%	3300	5g (1.4g)	ビニルトリメトキシシラン 45g(0.304モル) γ -アミノプロピルトリメ トキシシラン 5g(0.028モル) テトラメトキシシラン 5g(0.033モル)
比較例1	-	-	-	-	-	ビニルトリメトキシシラン 50g(0.338モル) テトラメトキシシラン 5g(0.033モル)

【0131】

【表2】

	複合体 粒子番号	平均粒子径 (μm)	SiO ₂ 含有率 (重量%)	チャージ5分後 の帯電保持率 (%)	粒子強度
実施例1	(1)	0.58	76.0	81	○
実施例2	(2)	0.82	63.7	88	○
実施例3	(3)	0.37	78.1	95	○
実施例4	(4)	0.08	77.2	74	○
実施例5	(5)	0.21	72.5	69	○
比較例1	(6)	0.35	77.9	91	×
比較例2	重合反応中にひどい凝集発生				

【0132】実施例6

スチレン- n -ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラックを分散させた平均粒子径8~12 μm のトナー100gに対し、複合体粒子(1)1gをヘンシェルミキサーを用いて混合し、本発明のトナー(1)を得た。

【0133】トナー(1)を市販の複写機に入れ、5万枚の連続複写試験を行なったところ、画像にカブリは生じなかった。初期及び5万枚複写後の帯電量は-28 $\mu\text{C/g}$ および-30 $\mu\text{C/g}$ であった。さらに高温多湿(30℃、85%RH)の環境下においても良好な画像を示した。高温多湿時の帯電量は-26 $\mu\text{C/g}$ であつ

た。また感光面に残留するトナーのクリーニング性は良好であり、感光面のキズやフィルミングの発生もなかった。

【0134】なお、複合体粒子(1)を混合しないで得たトナーの帯電量は $-28\mu\text{C/g}$ であり、複合体粒子(1)の混合によりトナーの帯電量の変化はなかった。この複合体粒子(1)を混合していないトナーは、流動性が悪く、複写機のトナー供給部で詰まりが発生すると共に、クリーニング不良および感光面のキズやフィルミングが多発した。

【0135】実施例7～9

実施例6において複合体粒子(1)の代わりに複合体粒子(2)～(4)を用いてトナー(2)～(4)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0136】実施例10

スチレン- n -ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラック、電荷制御剤としてニグロシンを分散させた平均粒子径 $10\sim 15\mu\text{m}$ のトナー 100g に対して、複合体微粒子(5) 1g を用いた以外は実施例6と同様にして、トナー(5)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。なお、複合体粒子(5)を用いないで得たトナーの帯電量は $+20\mu\text{C/g}$ であった。

【0137】比較例3

実施例6において複合体粒子(1)の代わりにポリメチルシルセスキオキサン粉末(東芝シリコン製、トスパール103、平均粒子径 $0.32\mu\text{m}$)を用いた以外

は、実施例6と同様にして、ポリメチルシルセスキオキサン粉末を用いたトナー(6)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。なお、ポリメチルシルセスキオキサン粉末の機械的強度(破壊強度)が小さいため、ヘンシェルミキサーでの混合時において、 $0.05\mu\text{m}$ 未満の微粒子に破碎され、カブリの発生、クリーニング不良、感光面のキズ発生、フィルミング発生が生じた。

【0138】比較例4

実施例6において、複合体粒子(1)の代わりに疎水性コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、Aerosil R972、平均粒子径 $0.016\mu\text{m}$)を用いた以外は、実施例6と同様にして、疎水性コロイダルシリカを用いたトナー(7)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0139】比較例5

実施例6において複合体粒子(1)の代わりに比較用複合体粒子(6)を用いた以外は実施例6と同様にして、比較用複合体粒子(6)を用いたトナー(8)を得、連続複写試験を行った。得られた結果を表3に示す。なお、比較用複合体粒子(6)の機械的強度(破壊強度)が小さいため、ヘンシェルミキサーでの混合時において、 $0.05\mu\text{m}$ 未満の微粒子に破碎され、カブリの発生、クリーニング不良、感光面のキズ発生、フィルミング発生が生じた。

【0140】

【表3】

	通常試験時			高温多湿時		クリーニング性	感光面のキズ	感光面上のフィルミング
	カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$		カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$			
		初期	5万枚複写後					
実施例6	無	-28	-30	無	-28	良好	無	無
実施例7	無	-28	-29	無	-26	良好	無	無
実施例8	無	-30	-32	無	-27	良好	無	無
実施例9	無	-27	-27	無	-25	良好	無	無
実施例10	無	+18	+17	無	+17	良好	無	無
比較例3	無	-24	-20	24000枚で発生	-19	5万枚中6回発生	有	有
比較例4	33000枚で発生	-23	-11	19000枚で発生	-10	5万枚中2回発生	有	有
比較例5	45000枚で発生	-25	-20	23000枚で発生	-18	5万枚中5回発生	有	有

【0141】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、前記一般式(I)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程を有し、この加水

分解工程および重縮合工程のいずれか一方あるいは双方に、前記一般式(II)で表される基を有するポリマーを存在させてなる有機質-無機質複合体粒子の製造方法であるから、硬度、機械的強度、弾性、疎水性等といった諸特性に優れた有機質-無機質複合体粒子を、比較的高濃度において安定して製造することができるのである。またこのような優れた特性を有する有機質-無機質複合体粒子をトナー用添加剤として、トナー粒子に含有

させることで、所定の帯電量を有しかつ長時間安定した帯電保持率を有する静電荷像現像用トナーを提供することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例において帯電保持率を測定するのに用いたコロナ帯電特性測定装置の構成を模式的に示す断面図、

【図2】 前記コロナ帯電特性測定装置の搬送機構の構成を模式的に示す平面図、

【図3】 前記コロナ帯電特性測定装置の制御部の構成を模式的に示す回路図、

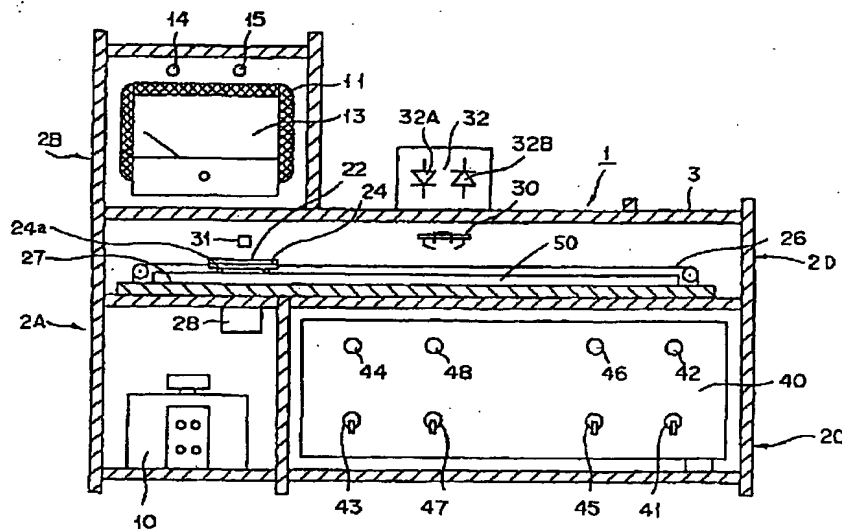
【図4】 (A)～(C)はそれぞれ前記帯電保持率測定時におけるコロナ帯電特性測定装置の動作状態を示す平面図である。

【符号の説明】

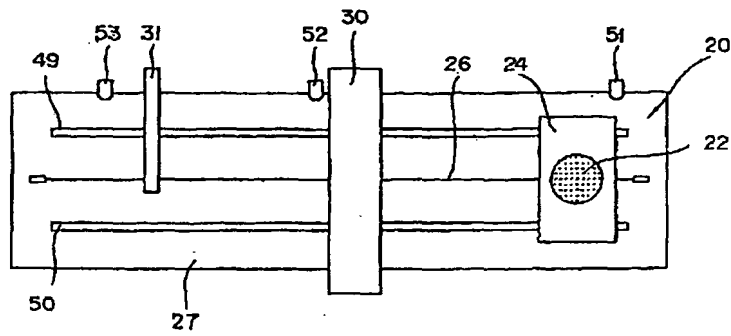
1…コロナ帯電特性測定装置、
2A、2B、2C、2D…ケーシング、
3…取出し口、
10…高電圧調整用スライダック、
11…ネオントランス、
13…高電圧表示用電圧計、
20…搬送機構、
22…被処理粉体、

24…搬送台、
26…移動用ワイヤ、
27…搬送床、
28…駆動モータ、
30…コロナ放電電極、
31…表面電位検出器、
32…高電圧用ダイオード、
40…コントロールボックス、
41…電源スイッチ、
43…高電圧用スイッチ、
45、47…操作スイッチ、
49、50…レール、
51…取出し口位置検出器、
52…コロナ放電位置検出器、
53…表面電位測定位置検出器、
55…搬送制御回路、
56…放電制御回路、
57…表面電位検出回路、
58…レコーダ、
59…搬送制御ブロック、
60…放電制御ブロック、
61…測定制御ブロック。

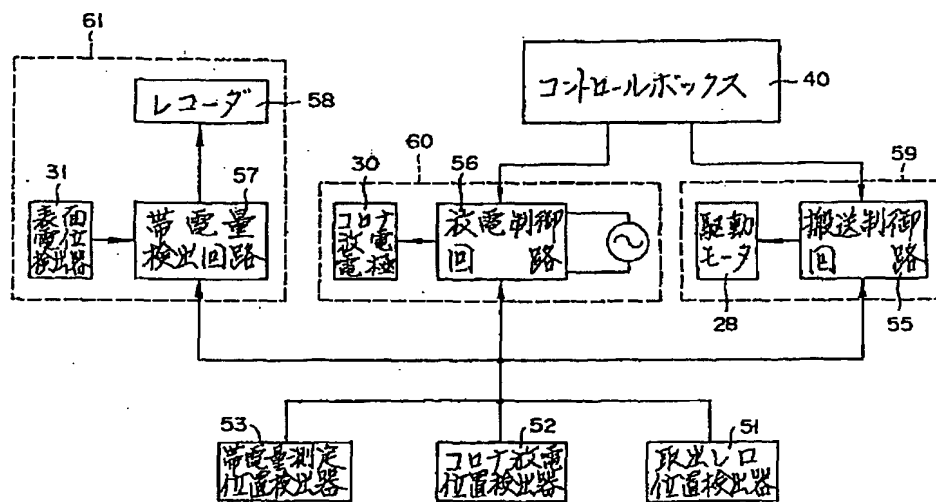
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

